

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **63-055853**

(43)Date of publication of application : **10.03.1988**

(51)Int.Cl.

H01M 4/04  
// C08F 2/58

(21)Application number : **61-200428**

(71)Applicant : **TOYOTA MOTOR CORP**

(22)Date of filing : **27.08.1986**

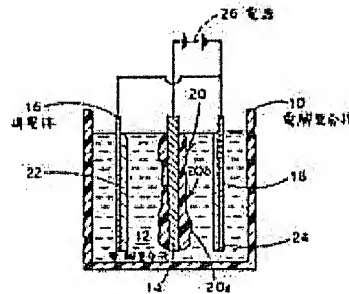
(72)Inventor : **NONOBE YASUHIRO  
YOKOISHI SHOJI  
ONISHI TORU**

### (54) MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR PLASTIC CELL

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To make it possible to form a thick high polymer membrane of an even membrane thickness, by ultrasonic-washing a collector to which a high polymer membrane is separated by the electrolytic polymerization, and repolymerizing it.

**CONSTITUTION:** In an electrolytic polymerization jar 10 storing an electrolyte 12 containing a high polymer material which is made by dissolving an electrolyte in an organic solvent, at least a collector 14 and at least a conductor 16 are soaked, and a current is applied between the both members to polymerizing- deposit a high polymer material on the collector 14, so as to form a plastic electrode which consists of a high polymer material. After carrying out the electrolytic polymerization in a specific time, and separating the high polymer material on the surface of the collector 14, an ultrasonic wave is radiated thereover in the condition of soaking the collector 14 in the washing solution, and the removal process is repeated to remove the high polymer material of a poor adhesion. As a result, on the collector after the washing, an even high polymer membrane as a whole and with a sufficient adhesion is formed thick over the surface.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-55853

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
H 01 M 4/04  
// C 08 F 2/58

識別記号

MDY

庁内整理番号

A-8424-5H  
2102-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月10日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 プラスチック電池用電極の製造方法

⑯ 特 願 昭61-200428

⑰ 出 願 昭61(1986)8月27日

⑱ 発 明 者	野々部 康 宏	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑲ 発 明 者	横 石 章 司	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑲ 発 明 者	大 西 徹	愛知県豊田市トヨタ町1番地	トヨタ自動車株式会社内
⑳ 出 願 人	トヨタ自動車株式会社	愛知県豊田市トヨタ町1番地	

明 細 書

1. 発明の名称

プラスチック電池用電極の製造方法

2. 特許請求の範囲

導電性材料からなる集電体の表面に導電性高分子材料を電解重合により付着させてプラスチック電池用電極を製造するに当り、電解質を有機溶媒に溶かした高分子材料を含む電解液を収容する電解重合槽中に少なくとも一つの集電体と少なくとも一つの導電体を浸漬し、この両体間に通電して電気分解により集電体上に高分子材料を重合付着するプラスチック電池用電極の製造方法であって、

所定時間の電解重合を行い、高分子材料を集電体表面に析出させた後、その集電体を洗浄溶液中に浸した状態で超音波を照射し、付着力の弱い高分子材料を除去する工程を繰り返すことを特徴とするプラスチック電池用電極の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プラスチック電池用電極の製造方法

に関し、詳細には、導電性高分子材料からなるプラスチック電池用電極の製造方法に関する。

(従来技術)

従来より電極として導電性高分子材料を用いたプラスチック電池が知られている。この電池は鉛電池に比べて開路電圧が大きく、しかも軽量であるため出力密度が大きいという優れた利点を有する。

そして、導電性高分子材料からなるプラスチック電池用電極を製造する際には、導電性材料からなる集電体の表面に電解重合によって導電性高分子材料の薄膜を析出させている(「機能材料」1984年4月号第8~18頁)。

従来のプラスチック電池用電極の製造は、次のように行われていた。

電解液を収容した電解槽中に、高分子薄膜を析出させるための集電体とそれに対向する導電性基板を浸漬し、集電体を電源の正極に接続するとともに、導電性基板を電源の負極に接続する。そして、電気分解を行い、集電体の表面に高分子材料

の薄膜を形成する。

〔発明が解決しようとする問題点〕

ところで、上述の従来の電極の製造方法によれば、集電体に付着する高分子薄膜の厚さが不均一になるという不具合が認められた。

そうすると、高分子薄膜が形成された集電体を電池用電極として電解液中に組み込んだ場合、極板間のスペースが膜厚の大きい部分に合わせられるため、電池が大型化するという問題が生ずる。

また、厚く析出した箇所の高分子材料は、付着力が弱く脱落し易いため、脱落すると電池の容量が低下する。

したがって、本発明の目的は、均一な膜厚の高分子薄膜を厚く形成した集電体を得る製造方法を提供することにより、単位体積当りの容量の大きな電池を得ることにある。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで、本発明は、電解重合による高分子薄膜を析出させた集電体に、超音波洗浄を施し再重合することにより、均一な膜厚の高分子薄膜を厚く

形成することを特徴とする。

具体的には、本発明の構成は、次の通りである。

導電性材料からなる集電体の表面に導電性高分子材料を電解重合により付着させてプラスチック電池用電極を製造する方法である。

そして、電解質を有機溶媒に溶かした高分子材料を含む電解液を収容する電解重合槽中に少なくとも一つの集電体と少なくとも一つの導電体を浸漬し、この両体間に通電して電気分解により集電体上に高分子材料を重合付着することにより、高分子材料からなるプラスチック電極を形成するものである。

上述のようにして所定時間の電解重合を行い、高分子材料を集電体表面に析出させた後、その集電体を洗浄溶液中に浸した状態で超音波を照射し、付着力の弱い高分子材料を除去する工程を繰り返すものである。

上記の本発明の構成において、電解重合の単位時間は、1時間までが望ましい。その理由としては、1時間以上電解重合を行っても、導電体の面

積当りの容量が増加しないからである。

また、超音波洗浄に用いられる洗浄溶液は、たとえばプロピレンカーボネート（炭酸プロピレン）が用いられるが、プラスチック電池を構成する電解液に使用する溶媒を用いるのが望ましい。そして、それらの洗浄液は、超音波振動子の臨む容器中に直接収容しても、また、その容器の内に入れた別の容器に収容してもよい。

また、集電体としては、導電性で電解重合液と反応することのない材料であればよく、例えばアルミニウム板等の金属材料をシート状に加工したもの、カーボン繊維によって繊維間に間隔を有するようにシート状に加工したもの等を挙げることができる。なお、カーボン繊維は導電性を有するために、特に他の導電性材料を被覆する必要はないが、より導電性を向上させるために他の導電性材料を被覆したものをを用いてもよい。その際の導電性材料としては、金、銀、銅等の金属材料の他、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ の固溶体等を用いることができる。そして、導電性材料は真空蒸着法、イオ

ンプレーティング、スパッタリング等の適宜手段によってカーボン繊維の表面に形成することができる。

また、導電性高分子材料としては、ポリピロール、ポリチエニレン、ポリアニリン、ポリチオフェン等を挙げることができ、これらの導電性高分子材料は集電体の表面に電解重合によって形成される。

また、集電体の対極となる導電体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、銀等の金属材料を挙げることができる。

また、有機電解液は、電解質を有機溶媒に溶かした溶液である。電解質としては、ホウフッ化リチウム（ $\text{LiBF}_4$ ）、過塩素酸リチウム（ $\text{LiClO}_4$ ）、 $\text{R}_4\text{NClO}_4$ （ $\text{R}$ ：アルキル基、以下同じ）、 $\text{R}_4\text{NBF}_4$ 、 $\text{R}_4\text{NPF}_6$ 等を用いることができる。また、有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ベンズニトリル、ニトロメタン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、γブチロラクト

ン、ジメチルホルムアミド等を用いることができる。

#### (作用)

上記した本発明のプラスチック電池用電極の製造方法によれば、電解重合後に超音波洗浄を施したので、突出して析出した付着力の弱い高分子材料が脱落する。したがって、電解重合と超音波洗浄の工程を繰り返すことにより、洗浄後の集電体には、全体として均一で、充分付着力のある高分子薄膜が厚く前記集電体上に形成される。

#### (実施例)

次に、本発明にかかるプラスチック電池用電極の製造方法の実施例を、第1図ないし第4図に基づき順を追って説明する。

第1図は、プラスチック電池用電極の製造に用いられる超音波洗浄機の断面図、第2図は、プラスチック電池の製造に用いられる電解重合槽の断面図、第3図は、製造されたプラスチック電池の断面図、そして、第4図は、電解重合時間と高分子が析出する導電体の面積当りの容量を示すグラフである。

電解液12は、0.5～1.0 M (mol/l) のホウフッ化リチウム (LiBF<sub>4</sub>) および 0.2～1.0 M (mol/l) のピロール (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) をアセトニトリル (CH<sub>3</sub>CN) で溶解し、これをモレキュラーシーブス (脱水剤) で脱水処理したものを用いた。

集電体14とアルミニウム板16、18との間には、7～10 mA/cm<sup>2</sup> の定電流を約1時間流した後通電を停止した。

この時、正極側に接続されている集電体14の表面にはホウフッ化リチウムイオンがドーブされた黒色で、しかも導電性のポリピロール (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) n からなる薄膜20が全体に析出された。また、負極側に接続されているアルミニウム板16、18の表面には、リチウム (Li) からなる薄膜22、24が析出された。そして、ポリピロールからなる薄膜20は、第2図に示すように、膜厚が大きな部分20aと膜厚が比較的小さく、均一な部分20bが形成された。

次に、ポリピロールからなる薄膜20が形成さ

つである。

まず、第2図に示す電解重合装置を用いて電極の製造を行った。

図において、10は電解重合槽である。電解重合槽10は、絶縁材料であるフッ素系樹脂によって形成されており、上方のみが開放され、電解液12が満たされている。そして、電解重合槽10の中央には、カーボン繊維によって間隔を有するように編み込んだシート状の集電体14が電解液12に浸漬するよう支持されている。集電体14の両側に対向するように、アルミニウム板16、18が、同じく電解液12に浸漬するように電解重合槽10に支持されている。集電体12およびアルミニウム板16、18は、それぞれ、電源26の正極および負極に接続されている。なお、集電体14の厚さは0.3 mm、アルミニウム板16、18の厚さは0.2 mmで、それぞれ50×50 mm角の大きさをしている。

この電解重合装置を用いて、電源26より通電し、電解重合を行った。

れた集電体14を、第1図に示す超音波洗浄機40により洗浄した。

この超音波洗浄機40は、底面に振動子42を備え、蒸留水からなる洗浄液44を満たした容器46内に支持台48を収容し、その支持台48に洗浄容器50を載置している。洗浄容器50内には、炭酸プロピレン液52が満たされ、薄膜20が析出した集電体14が浸漬するよう支持されている。

振動子42は、28 KHzのフェライト超音波振動子を用い、500 Wで30分間洗浄を行い、電極を作製した。

この洗浄の結果、ポリピロール薄膜20の付着力の弱い部分が脱落した。集電体の膜厚の大きな部分20aは、洗浄前に1.0 mmの厚さであったのが、0.3 mmに減った。膜厚の均一な部分20bは、初期厚さ0.2 mmのままで変化がなかった。

次に、超音波洗浄をした集電体14を、再度第2図に示す電解重合槽10に取り付け、同じ電流値でさらに1時間の電解重合を行い、その後前述

と同じ条件で超音波洗浄を行った。そして、その工程を繰り返して、総計3時間の電解重合を終了した。

これにより、膜厚の均一で厚くポリピロール54が付着した集電体14が得られた。そして、このポリピロール54が付着した集電体14を正極とし、電解重合時に同時に作製したリチウム22、24を析出したアルミニウム板16、18を負極として2枚使用し、第3図に示すような電池を構成した。この電池は、フッ素系樹脂からなる容器60内に収容したホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)とプロピレンカーボネート(PC)からなる電解液62中に、正極としてのポリピロール54を付着した集電体14と負極としてのリチウム薄膜22、24を形成したアルミニウム板16、18が浸漬、支持されている。負極側には、セパレータ64、66が被覆されており、正極との接触を防いでいる。正極および負極は、電源・負荷装置68に接続されている。

また、それと同時に、比較例として超音波洗浄

を施さずに、連続3時間で、他の条件を同じにして電解重合を行った。そして、ポリピロール薄膜20を付着した集電体14からなる正極とリチウム薄膜を形成したアルミニウム板16、18を負極として用いて、第5図に示すような電池を構成した。この電池も、実施例と同様に電解液62を収容した容器60内に、正極および負極が浸漬、支持されているものである。同様に負極側には、セパレータ64が被覆されている。

これらの電池の充放電試験を行い、容量の測定を行った。

本実施例の電池は、第4図に重合時間に対する面積当りの容量の関係を示すように、略線形的に容量が増加している。そして、3時間の重合を行った正極を用いた電池では、約2.8mAh/cm<sup>2</sup>の容量が得られた。

これに対し、比較例の電池は、第6図に重合時間に対する面積当りの容量の関係を示すように、重合時間が1時間を過ぎる当りから線形性が薄れ、容量の増加割合が小さくなっているのが分かる。

そして、3時間の重合を行った正極を用いた電池では、約1.9mAh/cm<sup>2</sup>の容量が得られた。

したがって、本実施例の電池は、比較例に対し約47%の容量の向上があったことが分かる。

また、電池を構成する正極1枚と負極2枚の厚さは、本実施例では、2.1mmであったのに対し、比較例では、2.5mmであった。したがって、本実施例の方法で作製した電極を用いて容量が28AH、出力が12Vの自動車用電池を構成すると、比較例の方法で作製した電極を用いた場合に比べて、電池の全長が約40%短縮できる。

なお、本実施例において製造された電極を用いた電池の容量が向上した理由は、次のように考えられる。

比較例の場合、重合時間が1時間を越えて集電体上に析出するポリピロールの膜厚が不均一になり、充放電中に脱落し、容量が低下する。

これに対し、本実施例のものは、超音波洗浄により析出したポリピロールの膜厚が不均一な部分が脱落し、再重合により均一な膜厚で厚く強固に

薄膜が形成されることによるものと考えられる。

なお、洗浄時間については、30分以上実施してもそれ程効果が増加しない。

以上、本発明の特定の実施例について説明したが、本発明は、この実施例に限定されるものではなく、例えば、超音波洗浄および重合の時間および繰り返しの回数は、材料または他の条件に応じて種々選択することができ、特許請求の範囲に記載の範囲内で種々の実施態様が包含されるものである。

(発明の効果)

以上より、本発明のプラスチック電極の製造方法によれば、超音波洗浄により均一で付着力の高い高分子薄膜が形成されるので、単位体積当りの容量の大きな電池を得ることができる。

また、超音波洗浄による厚膜部分の除去を行うので、集電体に余分な力が加わって損傷することはない。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第4図は、本発明にかかるプラス

チック電池用電極の製造方法の実施例を説明するための図面である。

第1図は、プラスチック電池用電極の製造に用いられる超音波洗浄機の断面図である。

第2図は、プラスチック電池の製造に用いられる電解重合槽の断面図である。

第3図は、製造されたプラスチック電池の断面図である。

第4図は、電解重合時間と高分子が析出する導電体の面積当りの容量を示すグラフである。

第5図ないし第6図は、プラスチック電池用電極の製造方法の比較例を説明するための図面である。

第5図は、プラスチック電池の製造に用いられる電解重合槽の断面図である。

第6図は、電解重合時間と高分子が析出する導電体の面積当りの容量を示すグラフである。

10.....電解重合槽

12.....電解重合液

14.....集電体

16.....導電体

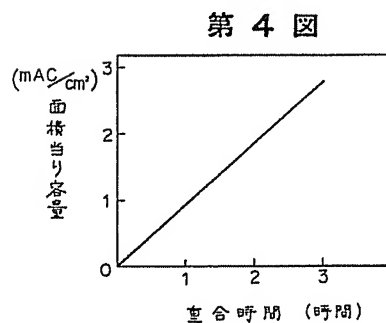
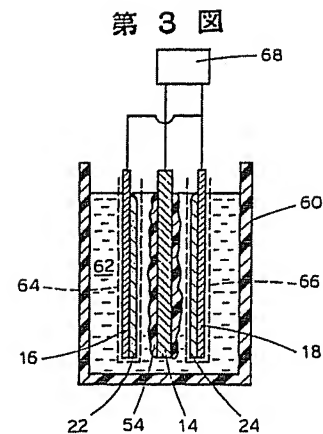
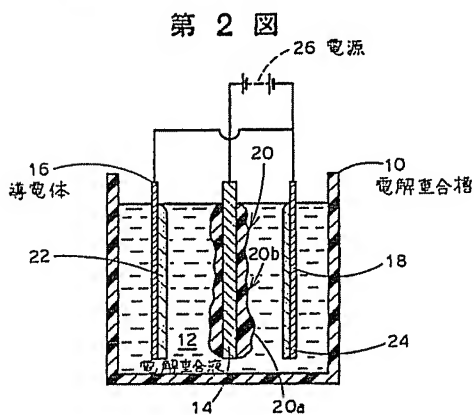
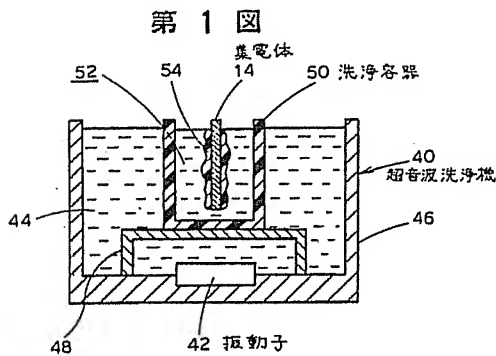
26.....電源

40.....超音波洗浄機

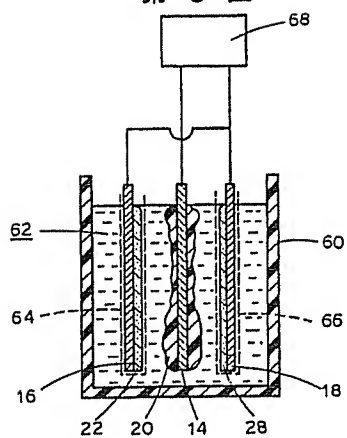
42.....振動子

50.....洗浄容器

出願人 トヨタ自動車株式会社



第 5 図



第 6 図

